

特開平4-361088

(43) 公開日 平成4年(1992)12月14日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/24	5 1 6	7215-5D 8305-2H	B 4 1 M 5/26	Y

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平3-137566	(71) 出願人	000005968 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)6月10日	(72) 発明者	前田 修一 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	今村 悟 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 重野 剛

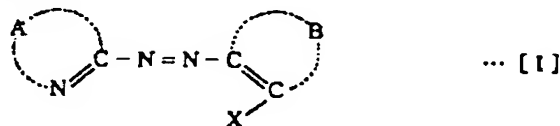
(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 耐光性に優れた高反射率光記録媒体を提供する。

【構成】 基板上に記録層、金属反射層及び保護層を順次積層してなる光記録媒体であって、65%以上の反射率を有する光記録媒体において、該記録層が、下記一般式〔I〕で示されるアゾ系化合物と金属とのアゾ金属キレート化合物の1種又は2種以上を含有する光記録媒体。

【化19】



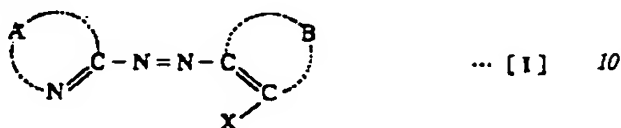
(式中、Aはそれが結合している炭素原子及び窒素原子と一緒に複素環を形成する残基を表わし、Bはそれが結合している二つの炭素原子と一緒に芳香環又は複素環を形成する残基を表わし、Xは活性水素を有する基を表わす。)

【効果】 記録可能なCD媒体として有用な、高耐光性、高反射率光記録媒体が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に記録層、金属反射層及び保護層を順次積層してなる光記録媒体であって、65%以上の反射率を有する光記録媒体において、該記録層が、下記一般式〔I〕で示されるアゾ系化合物と金属とのアゾ金属キレート化合物の1種又は2種以上を含有することを特徴とする光記録媒体、

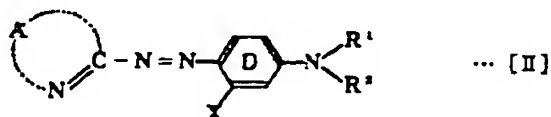
【化1】



(式中、Aはそれが結合している炭素原子及び窒素原子と一緒に複素環を形成する残基を表わし、Bはそれが結合している二つの炭素原子と一緒に芳香環又は複素環を形成する残基を表わし、Xは活性水素を有する基を表わす。)

【請求項2】 アゾ化合物が下記一般式〔II〕で示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体、

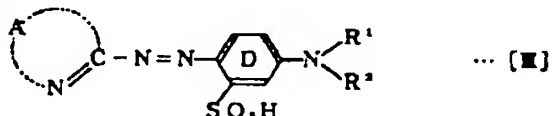
【化2】



(式中、Aはそれが結合している炭素原子と窒素原子と一緒に複素環を形成する残基を表わし、R¹及びR²はそれぞれ独立して水素原子、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアリール基、置換されていても良いアルケニル基又は置換されていても良いシクロアルキル基を表わし、Xは活性水素を有する基を表わす。環Dは置換基を有していても良い。)

【請求項3】 アゾ化合物が下記一般式〔III〕で示される化合物であることを特徴とする請求項2に記載の光記録媒体、

【化3】



(式中、Aはそれが結合している炭素原子と窒素原子と一緒に複素環を形成する残基を表わし、R¹及びR²はそれぞれ独立して水素原子、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアリール基、置換されていても良いアルケニル基又は置換されていても良いシクロアルキル基を表わす。環Dは置換基を有していても良い。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光記録媒体に係り、詳しくは、記録層にアゾ化合物と金属とのアゾ金属キレート化合物を含有する、65%以上の反射率を有する高反射率光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 レーザーを用いた光学記録は、高密度の情報記録保存及び再生を可能とするため、近年特にその開発が進められている。光学記録の一例としては、光ディスクを挙げることができる。一般に光ディスクは、円形の基体に設けられた薄い記録層に、1μm程度に集束したレーザー光を照射し、高密度の情報記録を行うものである。その記録は、照射されたレーザー光エネルギーの吸収によって、その箇所の記録層に、分解、蒸発、溶解等の熱的変形が生成することにより行われる。また、記録された情報の再生は、レーザー光により変形が起きている部分と起きている部分の反射率の差を読み取るにより行われる。従って、記録層はレーザー光のエネルギーを効率良く吸収する必要があり、このため、レーザー吸収色素が用いられている。

【0003】 従来、この種の光学的記録媒体としては、種々のものが知られているが、近年、特に、コンパクトディスク(CD)が広く家庭に普及している。CDは、アルミニウム等の金属の反射層を有するもので、再生専用タイプの媒体である。これに対して最近になって、記録できる(追記型)タイプのCD媒体の提案がなされているが、市販のCDプレイヤーとの互換性のためには、反射率65%以上の高い反射率の記録媒体であることが要求される。このような高反射率の媒体として、例えば、特開平2-42652号、特開平2-87339号、特開平2-87340号等には、シアニン系色素を記録層として設けたものが開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記従来のシアニン系色素を主として用いた媒体は、溶解性が高く、塗布によるコーティングが可能であるという利点の反面、耐光性が劣るという問題点を有している。

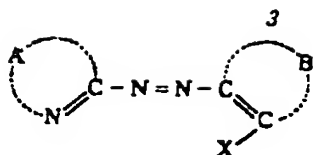
【0005】 本発明は上記従来の問題点を解決し、耐光性に優れた高反射率光記録媒体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 請求項1の光記録媒体は、基板上に記録層、金属反射層及び保護層を順次積層してなる光記録媒体であって、65%以上の反射率を有する光記録媒体において、該記録層が、下記一般式〔I〕で示されるアゾ系化合物と金属とのアゾ金属キレート化合物を1種又は2種以上含有することを特徴とする。

【0007】

【化4】

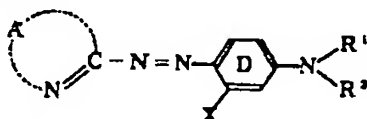


… [I]

【0008】(式中、Aはそれが結合している炭素原子及び窒素原子と一緒にあって複素環を形成する残基を表わし、Bはそれが結合している二つの炭素原子と一緒にあって芳香環又は複素環を形成する残基を表わし、Xは活性水素を有する基を表わす。)請求項2の光記録媒体は、請求項1の光記録媒体において、アゾ化合物が下記一般式【I】で示される化合物であることを特徴とする。

【0009】

【化5】

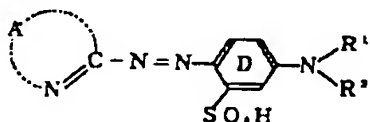


… [II]

【0010】(式中、Aはそれが結合している炭素原子と窒素原子と一緒にあって複素環を形成する残基を表わし、R¹及びR²はそれぞれ独立して水素原子、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアリール基、置換されていても良いアルケニル基又は置換されていても良いシクロアルキル基を表わし、Xは活性水素を有する基を表わす。環Dは置換基を有していても良い。)請求項3の光記録媒体は、請求項2の光記録媒体において、アゾ化合物が下記一般式【III】で示される化合物であることを特徴とする。

【0011】

【化6】



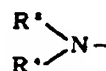
… [III]

【0012】(式中、Aはそれが結合している炭素原子と窒素原子と一緒にあって複素環を形成する残基を表わし、R¹及びR²はそれぞれ独立して水素原子、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアリール基、置換されていても良いアルケニル基又は置換されていても良いシクロアルキル基を表わす。環Dは置換基を有していても良い。)以下に本発明を詳細に説明する。一般式【I】で示されるアゾ系化合物において、Aはそれが結合している炭素原子及び窒素原子と一緒に複素環を形成する残基を表わし、好ましくは、少なくとも1個の5～7員の複素環を形成するのに必要な複数個の原子を表わす。Aにより形成される複素環上の水素原子は1つ以上の置換基で置換されていても良い。この場合、置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラ

ル基、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルバモイル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、スルホンアミド基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシル基、フェニルアゾ基、ビリジノアゾ基等が挙げられ、置換基のうち好ましいものとしては、炭素数1～25の置換されていても良いアルキル基、炭素数8～25の置換されていても良いアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～25の置換されていても良いアルキルスルファモイル基、炭素数6～30の置換されていても良いフェニルスルファモイル基、フェニルアゾ基、ビリジノアゾ基、炭素数1～25のエステル基、炭素数1～25のカルバモイル基、炭素数1～25のアシル基、炭素数1～25のアシルアミノ基、炭素数1～25のスルホンアミド基、下記一般式【IV】で示されるアルキルアミノ基、アリールアミノ基、水素基等が挙げられる。

【0013】

【化7】



… [IV]

【0014】(式中、R¹及びR²は水素原子、炭素数1～25の置換されていても良いアルキル基又はフェニル基を表わす。R¹及びR²は一緒になって5又は6員環を形成しても良い。)Aにより形成される複素環の中で好ましいものとしては、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ピリドベンゾチアゾール環、ベンゾピリドチアゾール環、ピリドチアゾール環、ビリジン環、キノリン環等が挙げられる。

【0015】また、一般式【I】で示されるアゾ系化合物において、Bはそれが結合している二つの炭素原子と一緒にあって芳香環又は複素環を形成する残基を表わし、好ましくは、少なくとも1個の5～7員の芳香環又は複素環を形成するのに必要な複数個の原子を表わす。Bにより形成される環上の水素原子は1つ以上の置換基で置換されていても良い。この場合、置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラ

5

ノ基、炭素数1~25のスルホンアミド基、前記一般式 [I V] で示されるアルキルアミノ基、アリールアミノ基、水素基等が挙げられる。

【0016】Bにより形成される環の中で好ましいものとしては、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリドン環又はピラゾール環等が挙げられる。

【0017】更に、一般式 [I] で示されるアゾ系化合物において、Xとしては活性水素を有する基であれば良く、特に制限されないが、好ましいものとしては、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-B(OH)_2$ 、 $-HNSO_2R^3$ (R^3 は水素原子、炭素数1~25の置換されていても良いアルキル基又はフェニル基を表わす。)、 $-CONH_2$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-NH_2$ 等が挙げられ、特に好ましいものとしては、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-HNSO_2R^3$ (R^3 は前記定義に同じ。)が挙げられる。なお、Xが $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-SO_3H$ などのように陰イオンを解離し得る基である場合には、アゾ金属キレート化合物の形成に際してはこのままの形で用いても良く、また、陽イオンとの塩の形で用いても良い。陽イオンとしては、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 等の無機系の陽イオン又は $P^+(Ph)$ 、 $N^+(C_2H_5)_2$ 、 $N^+(C_4H_9)_2$ 、 $Ph-N^+(CH_3)_2$ 等の有機系の陽イオンが挙げられる (なお、上記においてPhはベンゼン核を示す。)

【0018】一般式 [I] で示されるアゾ系化合物の中で好ましいものとしては、前記一般式 [I I] で示されるアゾ系化合物が、また、特に好ましいアゾ系化合物としては、前記一般式 [I I I] で示されるアゾ系化合物が挙げられる。なお、環Dの置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子が好ましい。

【0019】このようなアゾ系化合物とともにアゾ金属キレート化合物を形成する金属としては、一般に該アゾ化合物とキレート化合物を形成する能力のある金属であれば良く、特に制限はないが、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、鉄 (Fe)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、銅 (Cu)、オスミウム (Os)、イリジウム (Ir)、白金 (Pt) 等の遷移元素が好ましく、特にNi、Coである場合が好ましい。これらは製造時Ni (CH_3COO)₂、NiCl₂、CoCl₂、Co (BF_4)₂、Co (CH_3COO)₂等の塩の形で用いられ、Ni²⁺、Co²⁺、Co³⁺等が配位したキレート化合物として得られる。

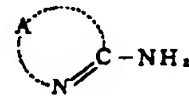
【0020】本発明において用いられるアゾ金属キレート化合物の合成は、例えば、「古川：Analytica Chimica Acta 140 (1982) 281-289」の記載に準じて行なうことができる。具体的には、前記一般式 [I I] で示されるアゾ系化合物の金属キレート化合物は、まず、下記一般式 [V] で示されるアミノ化合物を、常法に従って、ジアゾ化し、下記一般式 [V I] で示される置換アニリンスルホン酸誘

6

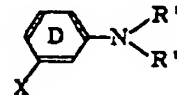
導体とカップリングして前記一般式 [I I] で示されるアゾ化合物を得、次いで得られたアゾ化合物と金属塩とを水及び/又はジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、エタノール等の有機溶媒中で反応させることによって製造することができる。

【0021】

【化8】



... [V]



... [VI]

【0022】(式中、A、並びに、環D、R¹、R²及びXは前記定義に同じ。)上記アゾ金属キレート化合物の製造に用いるNi²⁺、Co²⁺等の金属塩の陰イオンとしては、好ましくはSCN⁻、SbF₆⁻、Cl⁻、Br⁻、F⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、CH₃COO⁻、TiF₆²⁻、SiF₆²⁻、ZrF₆²⁻、Ph-SO₃⁻、CH₃-Ph-SO₃⁻、B⁻(Ph)₄等の一価または二価の陰イオンが好ましく、特にBF₄⁻、PF₆⁻、CH₃COO⁻が好ましく用いられる (なお、Phはベンゼン核を示す。)

【0023】次に本発明の光記録媒体の構成について説明する。

【0024】本発明の高反射率光記録媒体は、基本的には基板上に、少なくとも1種以上の前記アゾ金属キレート化合物を含む記録層、金属反射層及び保護層を順次積層した層構成をとる。

【0025】本発明における基板としては、使用するレーザー光に対して透明又は不透明のいずれでも良い。基板の材質としては、ガラス、プラスチック、紙、板状又は箔状の金属等の一般の記録材料の支持体が挙げられるが、プラスチックが種々の点から好適に使用できる。プラスチックとしては、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、ニトロセルロース、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリサルホン樹脂等が挙げられるが、生産性、コスト、耐吸湿性の点から射出成型型のポリカーボネート樹脂基板が特に好ましく用いられる。

【0026】本発明の光学的記録媒体における、前記アゾ金属キレート化合物を含有する記録層は、膜厚100Å~5μmであることが好ましく、更に好ましくは1000Å~3μmである。

【0027】成膜法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、ドクターブレード法、キャスト法、スピナー法、浸漬法など一般に行われている薄膜形成法で成膜することができるが、量産性、コスト面等からスピナー法

が好ましい。スピナー法による成膜の場合、回転数は500～5000 r. p. m. が好ましく、スピニングの後、必要に応じて加熱或いは溶媒蒸気にあてる等の処理を行うことができる。なお、成膜に際しては、必要に応じてバインダーを使用することもできる。バインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ケトン樹脂、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート等の既知のものが用いられる。また、記録層は、その安定性や耐光性向上のために、一重項酸素クエンチャーとして遷移金属キレート化合物（例えば、アセチルアセトナートキレート、ビスフェニルジチオール、サリチルアルデヒドオキシム、ビスジチオ- α -ジケトン等）を含有しても良く、更に同系統の色素或いはトリアリールメタン系色素、アゾ染料、シアニン系色素、スクワリウム系色素、ニッケル-インドアニリン系色素等の他系統の色素を併用することもできる。ドクターブレード法、キャスト法、スピナー法、浸漬法、特にスピナー法等の塗布方法により記録層を形成する場合の塗布溶媒としては、テトラフルオロプロパノール、オクタフルオロペンタノール、テトラクロロエタン、ブromホルム、ジブromエタン、ジアセトンアルコール、エチルセロソルブ、キシレン、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン、クロロベンゼン、シクロヘキサノン、乳酸メチル等の沸点120～160℃のものが好適に使用される。

【0028】この中でも、生産性、コスト、耐吸湿性に優れる射出成形ポリカーボネート樹脂基板に対して、該基板をおかすことなく好適に使用できる溶媒として、特にジアセトンアルコール、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン等のケトンアルコール系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒；テトラフルオロプロパノール、オクタフルオロペンタノール等のパーフルオロアルキルアルコール系溶媒；乳酸メチル、イソ酪酸メチル等のヒドロキシエステル系溶媒が挙げられる。

【0029】金属反射層としては、金（Au）、銀（Ag）、銅（Cu）、アルミニウム（Al）等の金属或いはこれらの合金が挙げられる。

【0030】保護層としてはJIS K5400規定による鉛筆硬度試験でH以上の硬度を有する化合物がキズ防止の観点から有効で、この条件を満たす限り任意の化*

* 化合物が使用できるが、製造工程の簡便さから、スピニング法で塗布できるものが好ましい。スピニング法、その他通常の塗布法で成膜できる保護層材料としては、シリコン系、アクリル系、メラミン系、エポキシ系などの熱硬化型樹脂、アルキルトリアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン等の部分共加水分解物や、それらにコロイダルシリカを配合したシリコン系ハードコーティング剤、及びアクリレート系等の光重合系フォトリマー、光架橋性フォトリマー、アジド系フォトリマー等が挙げられる。保護層の膜厚は、1～200 μ m、特に2～100 μ m程度であることが好ましい。

【0031】本発明の光記録媒体への記録は、記録層に1 μ m程度に集束したレーザー光、好ましくは半導体レーザーの光を基板を通して照射することにより行う。レーザー光の照射された部分には、レーザーエネルギーの吸収による、分解、蒸発、熔融等の記録層の熱的変形が生じる。従って、レーザー光により熱的変形が起きている部分と起きていない部分の反射率の差を読み取ることにより、記録された情報の再生を行うことができる。

【0032】なお、本発明の光学的記録媒体の記録、再生に使用されるレーザー光としては、 N_2 、He-Cd、Ar、He-Ne、ルビー、半導体、色素レーザー等が挙げられるが、特に軽量性、取扱いの容易さ、コンパクト性などの点から半導体レーザーが好適に使用される。

【0033】

【作用】前記一般式【I】、特に前記一般式【II】、とりわけ前記一般式【III】で示されるアゾ化合物と金属とのアゾ金属キレート化合物は、塗布によるコーティングが可能で、しかも耐光性に優れ、耐久性に優れた高反射率光記録媒体を低コストに提供することができる。

【0034】

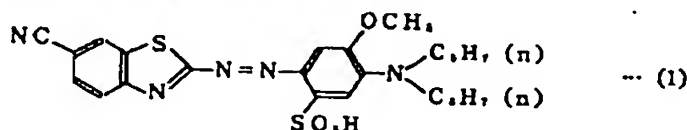
【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0035】実施例1

(a) 光記録媒体の製造

【0036】

【化9】



【0037】上記構造式（1）で示されるアゾ化合物のN1キレート化合物0.15gをオクタフルオロペンタノール7.5gに溶解し、0.22 μ mのフィルターで濾過して溶解液を得た。この溶液5mlを深さ700

Å、幅0.7 μ mの溝（グループ）付き、射出成形ポリカーボネート樹脂基板（5インチ）上に滴下し、スピナー法により500 r p mの回転数で塗布した。塗布後、60℃で10分間乾燥した。塗布膜の最大吸収波長は6

9

10

45及び712nmであった。次に、この塗布膜の上に、スパッタリング法により、膜厚2000ÅのAu膜を成膜し、反射層を形成した。更に、この反射層の上に紫外線硬化性樹脂をスピコートし、これに紫外線を照射して硬化させ、厚み10μmの保護膜を形成した。

【0038】(b) 光記録

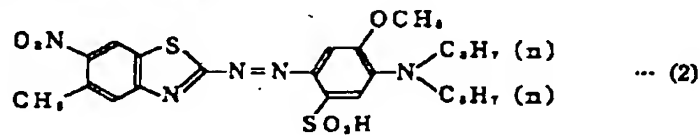
上記で得られた光記録媒体を1.2m/sで回転させながら、中心波長780nmの半導体レーザー光で、記録パワー7.0mWで照射し、EFM信号を記録した。次に、この記録部を中心波長780nmの半導体レーザー*10

*を有するCDプレーヤーで再生したところ、良好な再生信号を得た。本光記録媒体は、耐光性(キセノンフェードメーター加速テスト:60時間)及び保存安定性(70℃、85%RH;500時間)試験を行なった結果、初期と比べて感度及び再生信号の劣化はみられず、光学記録媒体として極めて優れたものであった。

【0039】実施例2

【0040】

【化10】



【0041】(a) 光記録媒体の製造

錯体として、上記構造式(2)で示されるアゾ化合物のNiキレート化合物を用いたこと以外は、実施例1の(a)と同様にして、塗布、乾燥を行った。塗布膜の最大吸収波長は644及び714nmであった。次に、この塗布膜の上に、スパッタリング法により、膜厚2000ÅのAg膜を成膜し、反射層を形成した。更に、この反射層の上に紫外線硬化性樹脂をスピコートした後、紫外線を照射して硬化させ、厚み10μmの保護層を形成した。

※【0042】(b) 光記録

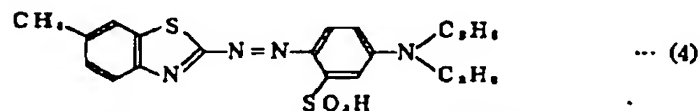
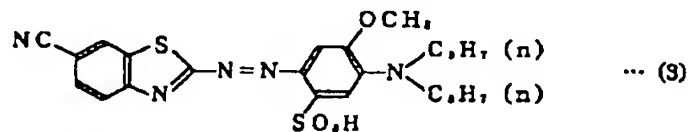
上記で得られた光記録媒体について、実施例1の(b)と同様にして記録、再生を行ったところ、良好な再生信号を得た。また、同様の耐光性及び保存安定性試験を行った結果、初期と比べて感度及び再生信号の劣化はみられず、光学記録媒体として極めて優れたものであった。

【0043】実施例3

(a) 光記録媒体の製造

【0044】

【化11】



【0045】上記構造式(3)で示されるアゾ化合物のNiキレート化合物0.10g及び上記構造式(4)で示されるアゾ化合物のNiキレート化合物0.05gの配合組成物をテトラフルオロプロパノール7.5gに溶解し、0.22μmのフィルターで濾過して溶解液を得、実施例1の(a)と同様にして塗布、乾燥を行った。塗布膜の最大吸収波長は644及び712nmであった。次に、この塗布膜の上に、スパッタリング法により、膜厚2000ÅのCu膜を成膜し、反射層を形成した。更に、この反射層の上に紫外線硬化性樹脂をスピコートした後、紫外線を照射して硬化させ、厚み10μm★

★mの保護層を形成した。

【0046】(b) 光記録

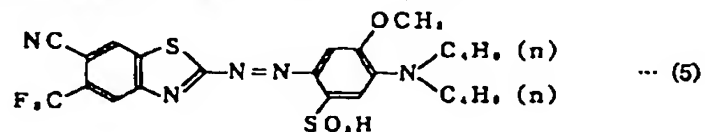
上記で得られた光記録媒体について、実施例1の(b)と同様にして記録、再生を行ったところ、良好な再生信号を得た。また、同様の耐光性及び保存安定性試験を行った結果、初期と比べて感度及び再生信号の劣化はみられず、光学記録媒体として極めて優れたものであった。

【0047】実施例4

(a) 光記録媒体の製造

【0048】

【化12】



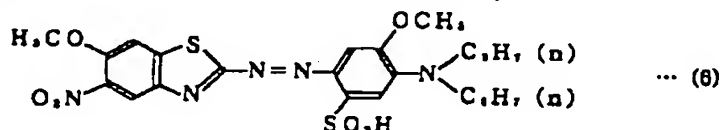
【0049】上記構造式(5)で示されるアゾ化合物のNiキレート化合物0.15gを乳酸メチル7.5gに

11

溶解し、0.22 μ mのフィルターで濾過して溶解液を得、実施例1の(a)と同様にして塗布、乾燥を行った。塗布膜の最大吸収波長は646及び717nmであった。次に、この塗布膜の上に、スパッタリング法により、膜厚2000ÅのAu膜を成膜し、反射層を形成した。更に、この反射層の上にシリコン系ハードコート剤をスピコートして、厚み10 μ mの保護層を形成した。

【0050】(b) 光記録

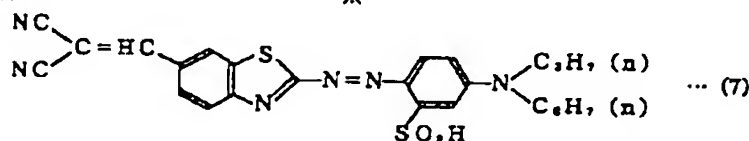
*



【0053】錯体として、上記構造式(6)で示されるアゾ化合物のNiキレート化合物を用いたこと以外は実施例1の(a)と同様にして塗布、乾燥を行った。塗布膜の最大吸収波長は652及び723nmであった。次に、この塗布膜の上に、スパッタリング法により、膜厚2000ÅのAl膜を成膜し、反射層を形成した。更に、この反射層の上に紫外線硬化性樹脂をスピコートした後、紫外線を照射して硬化させ、厚み10 μ mの保護層を形成した。

【0054】(b) 光記録

※



【0057】錯体として、上記構造式(7)で示されるアゾ化合物のNiキレート化合物を用いたこと以外は実施例1の(a)と同様にして塗布、乾燥を行った。塗布膜の最大吸収波長は642及び711nmであった。次に、この塗布膜の上に、スパッタリング法により、膜厚2000ÅのAg膜を成膜し、反射層を形成した。更に、この反射層の上に紫外線硬化性樹脂をスピコートした後、紫外線を照射して硬化させ、厚み10 μ mの保護層を形成した。

【0058】(b) 光記録

30

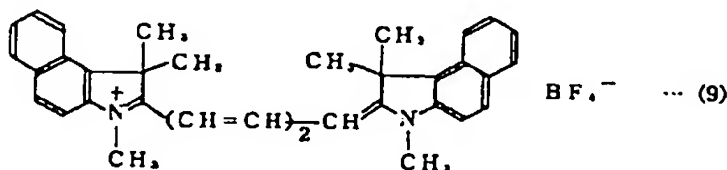
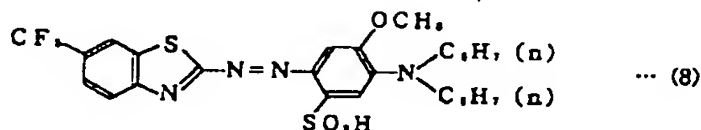
上記で得られた光記録媒体について、実施例1の(b)と同様にして記録、再生を行ったところ、良好な再生信号を得た。また、同様の耐光性及び保存安定性試験を行った結果、初期と比べて感度及び再生信号の劣化はみられず、光学記録媒体として極めて優れたものであった。

【0059】実施例7

(a) 光記録媒体の製造

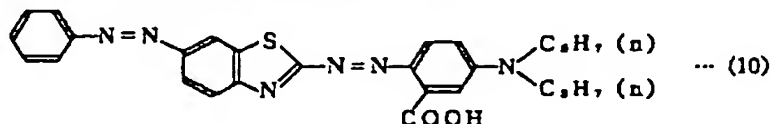
【0060】

【化15】

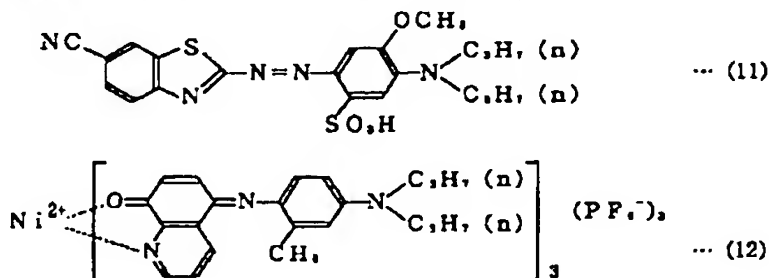


【0061】上記構造式(8)で示されるアゾ化合物のNiキレート化合物0.12g及び上記構造式(9)で示されるシアニン系色素0.03gの混合色素をオクタフルオロペンタノール7.5gに溶解し、0.22 μ mのフィルターで濾過して溶解液を得、実施例1の(a)と同様にして塗布、乾燥を行った。塗布膜の最大吸収波長は634、702及び716nmであった。次に、この塗布膜の上に、スパッタリング法により、膜厚2000ÅのAg膜を成膜し、反射層を形成した。更に、この反射層の上に紫外線硬化性樹脂をスピコートした後、10

紫外線を照射して硬化させ、厚み10 μ mの保護層を形成した。



【0065】上記構造式(10)で示されるアゾ化合物のNiキレート化合物0.15gをテトラフルオロプロパノール5gに溶解し、0.22 μ mのフィルターで濾過して溶解液を得、実施例1の(a)と同様にして塗布、乾燥を行った。塗布膜の最大吸収波長は637及び697nmであった。次に、この塗布膜の上に、スパッタリング法により、膜厚2000ÅのAu膜を成膜し、反射層を形成した。更に、この反射層の上に紫外線硬化性樹脂をスピコートし、これに紫外線を照射して、硬化させ、厚み10 μ mの保護層を形成した。



【0069】上記構造式(11)で示されるアゾ化合物のNiキレート化合物0.14g及び上記構造式(12)で示されるNiインドアニリン系色素0.01gの混合色素をジアセトンアルコール5gに溶解し、0.22 μ mのフィルターで濾過して溶解液を得た。この溶液5mlを実施例1の(a)で用いたと同様の射出成形ポリカーボネート樹脂基板上に滴下し、スピナー法により700rpmの回転数で塗布した。塗布後、60℃で10分間乾燥した。塗布膜の最大吸収波長は642、711及び805nmであった。次に、この塗布膜の上に、スパッタリング法により、膜厚2000ÅのAu膜を成膜し、反射層を形成した。更に、この反射層の上に紫外

*成した。

【0062】(b) 光記録

上記で得られた光記録媒体について、実施例1の(b)と同様にして記録、再生を行ったところ、良好な再生信号を得た。また、同様の耐光性及び保存安定性試験を行った結果、初期と比べて感度及び再生信号の劣化はみられず、光学記録媒体として極めて優れたものであった。

【0063】実施例8

(a) 光記録媒体の製造

【0064】

【化16】

※【0066】(b) 光記録

上記で得られた光記録媒体について、実施例1の(b)と同様にして記録、再生を行ったところ、良好な再生信号を得た。また、同様の耐光性及び保存安定性試験を行った結果、初期と比べて感度及び再生信号の劣化はみられず、光学記録媒体として極めて優れたものであった。

【0067】実施例9

(a) 光記録媒体の製造

【0068】

【化17】

線硬化性樹脂をスピコートし、これに紫外線を照射して、硬化させ、厚み10 μ mの保護層を形成した。

【0070】(b) 光記録

上記で得られた光記録媒体について、実施例1の(b)と同様にして記録、再生を行ったところ、良好な再生信号を得た。また、同様の耐光性及び保存安定性試験を行った結果、初期と比べて感度及び再生信号の劣化はみられず、光学記録媒体として極めて優れたものであった。

【0071】実施例10

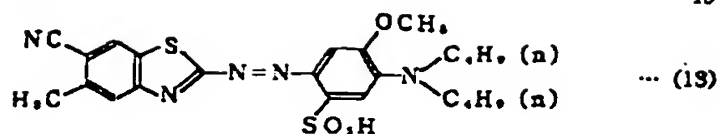
(a) 光記録媒体の製造

【0072】

【化18】

15

16



【0073】上記構造式(13)で示されるアゾ化合物のNiキレート化合物0.15gをテトラフルオロプロパノール5gに溶解し、0.22μmのフィルターで濾過して溶解液を得、実施例1の(a)と同様にして塗布、乾燥した。塗布膜の最大吸収波長は643nm及び714nmであった。次に、この塗布膜の上に、スパッタリング法により、膜厚2000ÅのAu膜を成膜し、反射層を形成した。更に、この反射層の上にエポキシ系熱硬化性樹脂をスピンコートし、これを熱で硬化させ、厚み10μmの保護層を形成した。

【0074】(b) 光記録

上記で得られた光記録媒体について、実施例1の(b)と同様にして記録、再生を行ったところ、良好な再生信号を得た。また、同様の耐光性及び保存安定性試験を行った結果、初期と比べて感度及び再生信号の劣化はみら

れず、光学記録媒体として極めて優れたものであった。

【0075】実施例11

実施例1～10において用いた化合物の代わりに、表1～13に示したアゾ化合物と金属とのアゾ金属キレート化合物の単体或いは混合系を使用して得た溶液を基板上に塗布して、その他は同様にして光学記録媒体を得た。なお、塗布膜の最大吸収波長は表1～13に示す通りであった。得られた光記録媒体について、実施例1の(b)と同様にして記録、再生を行ったところ、いずれも感度が良好で、良好な再生信号を得た。また、同様の耐光性及び保存安定性試験を行った結果、初期と比べて感度及び再生信号の劣化はみられず、光学記録媒体として極めて優れたものであった。

【0076】

【表1】

No.	アゾ化合物	金属 イオン	陰イオン	最大吸 収波長 (nm)
11-1		Ni ²⁺	-	648, 716
11-2		Ni ²⁺	-	614, 676
11-3		Co ²⁺	-	652, 717
11-4		Ni ²⁺	-	648, 713
11-5		Ni ²⁺	-	629, 694
11-6		Ni ²⁺	-	667, 737
11-7		Ni ²⁺	-	653, 724

【0077】

【表2】

No.	アゾ化合物	金属 イオン	陰イオン	最大吸 収波長 (nm)
11-8		Ni ²⁺	-	640, 706
11-9		Ni ²⁺	-	649, 715
11-10		Ni ²⁺	-	648, 716
11-11		Co ²⁺	C ₂ ⁻	612, 637
11-12		Ni ²⁺	-	643, 689
11-13		Co ²⁺	-	625, 686
11-14		Co ²⁺	-	627, 689

【0078】

【表3】

21

22

No.	アゾ化合物	金属 イオン	陰イオン	最大吸 収波長 (nm)
11-15		Ni ²⁺	-	622, 684
11-16		Ni ²⁺	-	633, 701
11-17		Ni ²⁺	-	643, 712
11-18		Ni ²⁺	-	641, 709
11-19		Ni ²⁺	-	643, 707
11-20		Ni ²⁺	-	645, 715
11-21		Ni ²⁺	-	650, 719

【0079】

【表4】

No.	アゾ化合物	金属イオン	遊イオン	最大吸収波長 (nm)
11-22		Ni ²⁺	-	652, 726
11-23		Co ²⁺	-	648, 713
11-24		Co ²⁺	-	662, 726
11-25		Ni ²⁺	-	655, 721
11-26		Ni ²⁺	-	625, 691
11-27		Co ²⁺	-	667, 734
11-28		Ni ²⁺	-	625, 689

【0080】

【表5】

No.	アゾ化合物	金属イオン	陰イオン	最大吸収波長 (nm)
11-29		Ni ²⁺	-	623, 689
11-30		Ni ²⁺	-	624, 690
11-31		Co ³⁺	BF ₄ ⁻	630
11-32		Co ³⁺	Cl ⁻	613
11-33		Ni ²⁺	-	
11-34		Ni ²⁺	-	644, 713
11-35		Ni ²⁺	-	627, 693

【0081】

【表6】

No.	アゾ化合物	金属 イオン	陰イオン	最大吸 収波長 (nm)
11-36		Ni ²⁺	-	643, 710
11-37		Ni ²⁺	-	642, 712
11-38		Ni ²⁺	-	622, 684
11-39		Ni ²⁺	-	628, 686
11-40		Ni ²⁺	-	628, 690
11-41		Cu ²⁺	-	554
11-42		Ni ²⁺	-	558, 608, 650

【0082】

【表7】

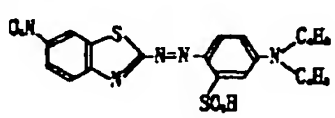
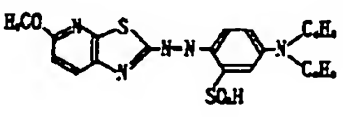
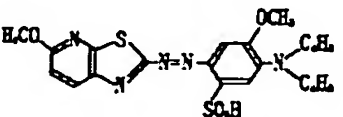
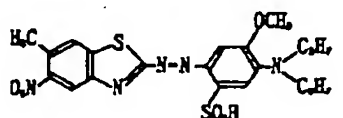
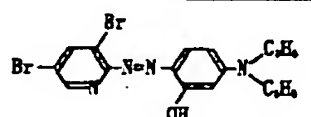
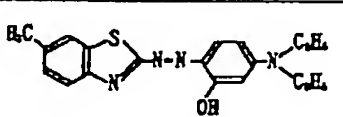
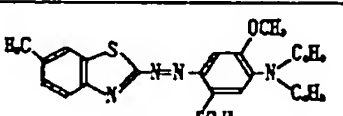
No.	アゾ化合物	金属 イオン	陰イオン	最大吸 収波長 (nm)
11-43		Cu^{2+}	-	603
11-44		Ni^{2+}	-	595
11-45		Ni^{2+}	-	624, 684
11-46		Ni^{2+}	-	622, 686
11-47		Ni^{2+}	-	602, 655
11-48		Co^{3+}	I^-	589, 628
11-49		Ni^{2+}	-	662, 728

【0083】

【表8】

31

32

No.	アゾ化合物	金属イオン	第イオン	最大吸収波長 (nm)
11-50		Ni ²⁺	-	625, 691
11-51		Ni ²⁺	-	634, 703
11-52		Ni ²⁺	-	658, 730
11-53		Ni ²⁺	-	645, 715
11-54		Ni ²⁺	-	594, 648
11-55		Ni ²⁺	-	571
11-56		Ni ²⁺	-	646, 715

【0084】

【表9】

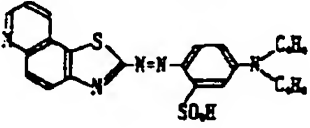
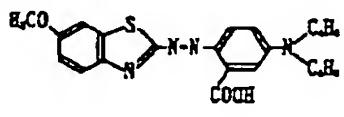
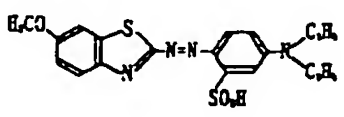
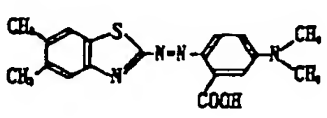
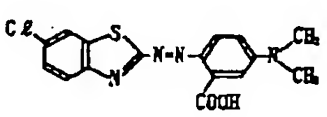
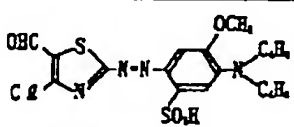
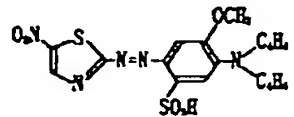
33

34

No.	アゾ化合物	金属 イオン	陰イオン	最大吸 収波長 (nm)
11-57		Ni ²⁺	-	653, 725
11-58		Ni ²⁺	-	644, 713
11-59		Ni ²⁺	-	623, 691
11-60		Ni ²⁺	-	645, 715
11-61		Ni ²⁺	-	611, 678
11-62		Co ²⁺	-	625, 687
11-63		Ni ²⁺	-	631, 697

【0085】

【表11】

No.	アゾ化合物	金属イオン	陰イオン	最大吸収波長 (nm)
11-64		Co ²⁺	-	627, 689
11-65		Ni ²⁺	-	636, 694
11-66		Co ²⁺	-	633, 694
11-67		Ni ²⁺	-	624, 681
11-68		Ni ²⁺	-	618, 684
11-69		Ni ²⁺	-	627, 694
11-70		Ni ²⁺	-	662, 729

[0086]

【表11】

37

38

No.	アゾ化合物	金属 イオン	陰イオン	最大吸 収波長 (nm)
11-71		Ni ²⁺	-	637. 698
11-72		Ni ²⁺	-	632. 701
11-73		Co ³⁺	C 6 O 4 ⁻	583. 629
11-74		Ni ²⁺	-	675. 745
11-75		Ni ²⁺	-	666. 732
11-76		Ni ²⁺	-	687. 754
11-77		Ni ²⁺	-	640. 719

【0087】

【表12】

No.	アゾ化合物	金属 イオン	陰イオン	最大吸 収波長 (nm)
11-78		Pd	OCCH_3 O	644, 708
11-79		Ni ²⁺	-	640, 692
11-80		Co ²⁺	-	642, 697
11-81		Ni ²⁺	-	591
11-82		Ni ²⁺	-	643, 692
11-83		Co ²⁺	-	638, 700
11-84		Ni ²⁺	-	642, 707
11-85		Co ²⁺	-	651, 713

【0088】

【表13】

No.	アゾ化合物	金属イオン	増イオン	最大吸収波長 (nm)
11-86		Ni ²⁺	-	566
11-87		Ni ²⁺	-	663, 718
11-88		Ni ²⁺	-	643, 702
11-89		Ni ²⁺	-	649, 708
11-90		Ni ²⁺	-	649, 706
11-91		Ni ²⁺	-	638, 698
11-92		Ni ²⁺	-	590, 644

【0089】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の光記録媒体によれば、高感度で耐光性、保存安定性に優れ、特に耐

光性に著しく優れ、例えば、記録可能なCD媒体として有用な高反射率光記録媒体が提供される。